

(2)

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局

(43)国際公開日

2003年2月6日 (06.02.2003)

PCT

(10)国際公開番号

WO 03/010242 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C09B 67/22, 5/62, 67/20

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/07603

(22) 国際出願日: 2002年7月26日 (26.07.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ: 特願2001-227693 2001年7月27日 (27.07.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 戸田工業株式会社 (TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒730-0847 広島県広島市中区舟入南四丁目1番2号 Hiroshima (JP). よこはまティーエルオー株式会社 (YOKOHAMA TLO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒240-0041 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町35-5 O Kanagawa (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 水口 仁 (MIZUGUCHI,Jin) [JP/JP]; 〒231-0824 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町35-5 O Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 岡田 敦彦 (OKADA,Kazuhiko); 〒102-0073 東京都千代田区九段北一丁目10番1号 九段効業ビル6階 Tokyo (JP).

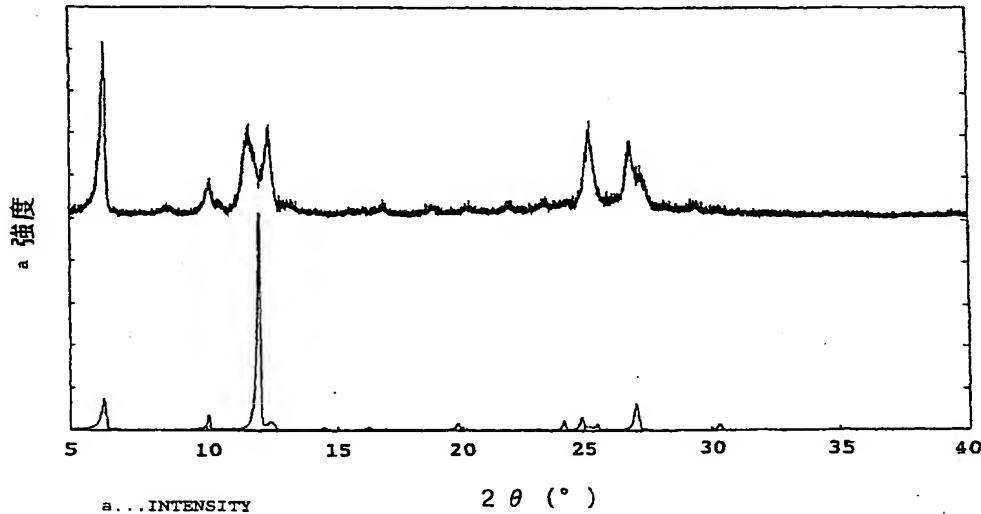
(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AU, BA, BB, BG, BR, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MA, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, RO, SG, SI, SK, TN, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[統葉有]

(54) Title: BLACK PERYLENE PIGMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称: 黒色ペリレン系顔料およびその製造方法



(57) Abstract: A black perylene pigment which comprises a solid solution obtained by burning a mixture of at least two compounds selected among the anhydrides of perylenetetracarboxylic acid, diimide derivatives of perylenetetracarboxylic acid, and diimide derivatives of perylenediiminodicarboxylic acid. It is excellent not only in blackness but in heat resistance and weatherability, has high resistance, and is highly safe.

[統葉有]

WO 03/010242 A1



添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

ペリレンテトラカルボン酸の酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸のジイミド誘導体、ペリレンジイミノジカルボン酸のジイミド誘導体から選択される少なくとも2種の化合物の混合物を焼成処理して得られた固溶体から成る黒色ペリレン系顔料は、黒色度に優れると共に耐熱性や耐候性に優れ、高抵抗で且つ安全性が高い。

## 明細書

### 黒色ペリレン系顔料およびその製造方法

#### 技術分野

本発明は、黒色ペリレン系顔料およびその製造方法に関し、詳しくは、黒色度および着色力が高く、耐熱性と耐候性が優れ、且つ、安全性および電気抵抗の高い黒色ペリレン系顔料およびその製造方法に関する。本発明に係る黒色ペリレン系顔料は、インキ、塗料、インクジェット用インキ、電子写真用トナー、ゴム・プラスチック用の着色顔料、液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス顔料などとして有用である。

#### 背景技術

黒色顔料としては、従来、カーボンブラック、ペリレン系顔料等が使用されている。黒色顔料として最も広く使用されており、高い着色力を有するカーボンブラックは、黒色度、耐酸性および耐候性に優れているが、粒子サイズが非常に小さく、嵩密度が高いため、取り扱いが困難で作業性が悪い問題を有する。また、電気抵抗が低いため、液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス材の様な高抵抗が要求される用途への適用が困難であり、更に発がん性多環縮合化合物を含有するため、安全性にも問題がある。

堅牢な顔料として広く知られているペリレン系顔料は、固体状態で赤一すみれ一茶一黒色を呈するが、その色調は熱的に必ずしも安定なものではない (W. H e r b s t & K. Hunger : Industrial Organic Pigments VCH出版社 467-480頁 (翻訳: 工業有機顔料) ) 。

ペリレン系顔料の色調の熱的不安定性を改善するために、ペリレンテトラカルボン酸のジイミド誘導体の2種の化合物からなる固溶体(混晶)顔料が提案されている (特開昭52-103450号公報、特開昭57-139144号公報、特公昭45-33552号公報) 。これらのペリレン系黒色顔料は、高い着色力

を有するが、黒色度に劣り、機械的な剪断力を与えると色調が容易に変化する問題がある。特公昭45-33552号公報に記載の混晶顔料の製造方法は、混晶成分の原料化合物を溶剤に溶解し、その後、この溶液に酸などを加えて混晶顔料を沈殿させる方法である。

本発明の目的は、黒色度、耐熱性および耐候性に優れ、安全性の高い、且つ、液晶カラーフィルター用ブラックマトリックス顔料として使用可能な黒色ペリレン系顔料を提供することにある。

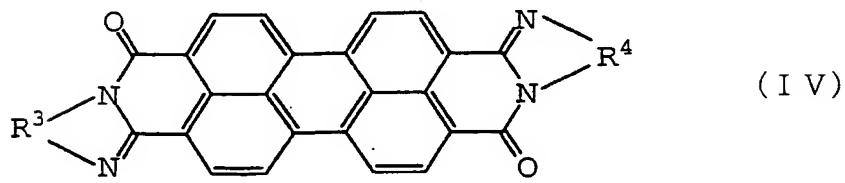
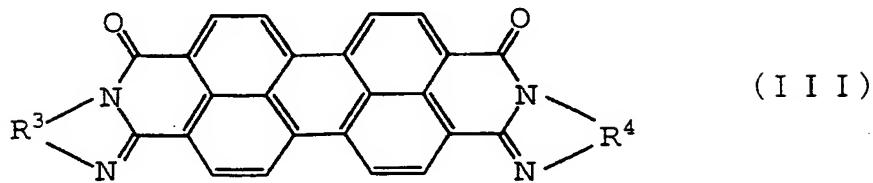
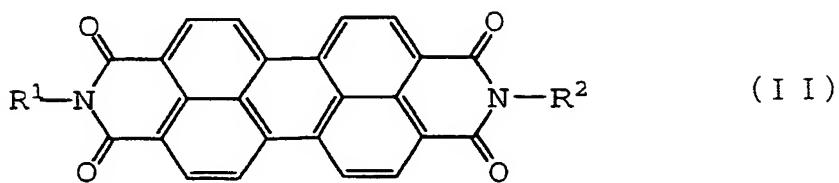
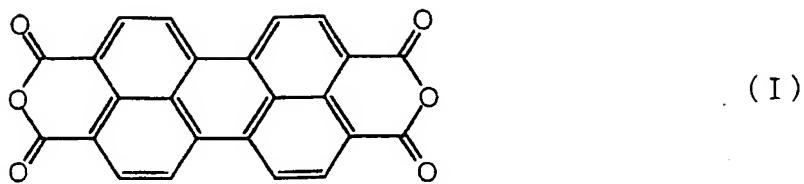
#### 図面の簡単な説明

図1は実施例1の黒色顔料および比較例2の顔料のX線回折スペクトル図であり、図2は実施例1の黒色顔料および比較例2の顔料の光吸收スペクトル図である。

#### 発明の開示

本発明の前記の目的は、有機顔料の分野では使われることがなかった焼成技術を使用し、且つ、特定の温度で特定のペリレン系顔料を焼成して得られた固溶体(黒色ペリレン系顔料)によって達成される。

本発明の要旨は、下記の式(I)～(IV)で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の固溶体から成ることを特徴とする黒色ペリレン系顔料に存する。



(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なっていてもよく、それぞれ、—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—Xを示し(Xは、水素原子、メチル基、アルコキシ基、水酸基、フェニル基、4'-(アゾフェニル)フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、フェノール基、ハロゲン化フェニル基、ピリジル基、アルキルピリジル基、アルコキシピリジル基、ハロゲン化ピリジル基、ピリジルビニル基および1-ナフチル基を示し、nは0～5の整数を示す。)、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なっていてもよく、それぞれフェニレン基、アルキルフェニレン基、アルコキシフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、ハロゲン化フェニレン基、ピリジンジイル基、アルキルピリジンジイル基、アルコキシピリジンジイル基、ハロゲン化ピリジン

ジイル基およびナフタレンジイル基を示し、それぞれ芳香族環の隣接した位置で結合している。)

本発明の別の要旨は、前記の式（I）～（IV）で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の化合物の混合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で100～600℃の温度で焼成することを特徴とする黒色ペリレン系顔料の製造方法に存する。

以下、本発明を説明する。本発明に係る黒色ペリレン系顔料は、式（I）～（IV）で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の固溶体（混晶）から成る。固溶体か否かは、X線回折により、原料混合物のX線回折と異なり、原料混合物のX線回折線のあるものが消失して新しい回折線が現れることにより確認できる。

式（II）で示される化合物の好適なR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>として、水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、水酸基、フェニル基、フェニルエチル基、3-メトキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニルメチル基、ベンジル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、2,6-ジメトキシフェニル基、2-クロロフェニル基、3-クロロフェニル基、4-クロロフェニル基、2-ブロモフェニル基、3-ブロモフェニル基、4-ブロモフェニル基、2-フルオロフェニル基、3-フルオロフェニル基、4-フルオロフェニル基、4'（アゾフェニル）フェニル基、2-ピリジル基、3-ピリジル基、4-ピリジル基、6-メチル-2-ピリジル基、5-メチル-3-ピリジル基、5-クロロ-3-ピリジル基、ピリジルビニル基および1-ナフチル基が挙げられる。

より好適なR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>としては、ブチル基、フェニルエチル基、4-メトキシフェニルメチル基が挙げられる。

式（III）で示される化合物および式（IV）で示される化合物の好適なR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、フェニレン基、3-メトキシフェニレン基、4-メトキシフェニレン基、

4-エトキシフェニレン基、炭素数1～3アルキルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、4,6-ジメチルフェニレン基、3,5-ジメチルフェニレン基、3-クロロフェニレン基、4-クロロフェニレン基、5-クロロフェニレン基、3-ブロモフェニレン基、4-ブロモフェニレン基、5-ブロモフェニレン基、3-フルオロフェニレン基、4-フルオロフェニレン基、5-フルオロフェニレン基、2,3-ピリジンジイル基、3,4-ピリジンジイル基、4-メチル-2,3-ピリジンジイル基、5-メチル-2,3-ピリジンジイル基、6-メチル-2,3-ピリジンジイル基、5-メチル-3,4-ピリジンジイル基、4-メトキシ-2,3-ピリジンジイル基、4-クロロ-2,3-ピリジンジイル基およびナフタレンジイル基が挙げられる。

より好適なR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、フェニレン基、3,4-ピリジンジイル基が挙げられる。

式(I)～(IV)で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の化合物の混合割合(モル%)は、通常5～90:95～10、好ましくは15～80:85～20である。

また、黒色ペリレン系顔料として、式(I)で示される化合物および式(II)で示される化合物の少なくとも1種の化合物(A)と式(III)で示される化合物および式(IV)で示される化合物の少なくとも1種の化合物(B)との固溶体から成る顔料が好ましい。

化合物(A)の量は、通常5～90モル%、好ましくは15～80モル%、より好ましくは20～70モル%である。5モル%未満の場合は、可視光波長における500nm以下の吸収が相対的に小さく十分な黒色度を得ることが困難となる傾向がある。90モル%を超える場合は、可視光波長における600nm以上の吸収が相対的に小さく十分な黒色度を得ることが困難となる傾向がある。

化合物(B)の量は、通常95～10モル%、好ましくは85～20モル%、より好ましくは80～30モル%である。10モル%未満の場合は、可視光波長における600nm以上の吸収が相対的に小さく十分な黒色度を得ることが困難となる傾向がある。95モル%を超える場合は、可視光波長における500nm

以下の吸収が相対的に小さく十分な黒色度を得ることが困難となる傾向がある。

次に、本発明の黒色ペリレン系顔料の製造方法について説明する。式(I)～(IV)で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の化合物を通常5～90:95～10の混合割合(モル%)で混合し、次いで、真空中または不活性ガス雰囲気下、通常100～600℃、好ましくは450～550℃の温度において、通常0.5～2時間、好ましくは1～2時間焼成して固溶体(混晶)を得る。使用する不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン等が挙げられる。得られた固溶体を磨碎処理などの通常の仕上げ処理をしてペリレン系微細顔料を得る。

上記のペリレン系微細顔料は、前記の様に、発色団の異なる少なくとも2種類のペリレン誘導体を混合し、焼成することにより得られたものであり、従って、少なくとも2種類の分子構造が均一に固溶した固溶体(混晶)となり、可視光波長領域に均一で大きな吸収を有する。

上述の様にして得られた黒色ペリレン系顔料は、黒色度に優れ、耐熱性や耐候性に優れ、電気抵抗の高い且つ安全性の高い黒色顔料であるので、インキ用、塗料用、インクジェット用インキ用、電子写真用トナー用、ゴム・プラスチックの着色用、ブラックマトリックス用の顔料として有用である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

##### (1) 固溶体(混晶)の確認：

黒色ペリレン系顔料のX線回折図は、X線回折計「RINT 2000」(理学電機(株)製)を使用してCu-K $\alpha$ 線で測定した。固溶体(混晶)のX線回折図は、各成分の回折図の和となる混合物の回折図とは異なり、各成分のX線回折線の中のあるものは消失し、新しい線が現れた回折図である。

##### (2) 黒色度：

黒色ペリレン系顔料の黒色度は、可視光領域における吸収帯の最小値と最大値の比で示す(図-2の例を参照)。比の値が0.55以上の場合は、黒色度の高い

黒色顔料である。比の値が0.65以上、更に好ましくは0.75以上が好ましい。試料の可視光吸收スペクトルは、分光光度「UV-2400PC」（島津製作所（株）製）で測定し、吸収帯の最小値と最大値を求めた。尚、可視光吸收スペクトルの測定用試料は、黒色ペリレン系顔料0.1gとひまし油0.5mlとの混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練して塗料化し、1mlのアプリケーターを使用してOHPシート上に作製した。

#### (3) 着色力：

黒色ペリレン系顔料の着色力、耐候性および耐熱性の評価は、CIE空間（国際照明委員会（Commission Internationale de l'Eclairage）1976均等知覚色空間）に従った色度値L\*、a\*、b\*を使用して行った。着色力は、分光色彩計カラーガイド（BYK-Gardner GmbH製）を使用して試料のL\*値を測定し、得られたL\*値から式：Y(%) = L\*<sup>2</sup>/100で表される視感反射率Y値を求めた。得られた視感反射率Y値より、JIS-Z-8721付表-2を使用してマンセルバリューを求めた。

測定用試料の着色力(TS(%))は、得られた標準試料のマンセルバリュー(VA)および測定用試料のマンセルバリュー(VB)の値から、式：TS(%) = {1 - (VB - VA)} × 100を使用して求めた。

測定用試料は、黒色ペリレン系顔料0.5g、酸化チタン1.5gおよびひまし油0.5mlとの混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練して塗料化し、6mlのアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。標準試料は、比較例1の、黒色ペリレン系顔料0.5g、酸化チタン1.5gおよびひまし油0.5mlとの混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練して塗料化し、6mlのアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。

#### (4) 耐候性：

黒色ペリレン系顔料粉末を、超高压水銀灯(500W、ウシオ電機(株)製)

下約10cmで8時間照射処理した。この様に照射処理した黒色ペリレン系顔料粉末と未照射処理の黒色ペリレン系顔料粉末を使用し、下記の方法で作製した測定用試料の色度値L\*、a\*、b\*を測定し、得られた色度値の値から式1で表される色差(△E)を示した。色差(△E)が、0.3以下の場合は、焼成処理前後で色相の変化がなく、耐候性に優れた黒色ペリレン系顔料である。

$$\Delta E = \sqrt{(L_s^* - L^*)^2 + (a_s^* - a^*)^2 + (b_s^* - b^*)^2}$$

式中、 $L_s^*$ 、 $a_s^*$ 、 $b_s^*$ は未加熱処理の黒色ペリレン系顔料の色相であり、 $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ は加熱処理された黒色ペリレン系顔料の色相である。

測定用試料は、黒色ペリレン系顔料0.5gとひまし油0.5mlとの混合物をフーバーマーラーでペースト状とし、得られたペーストにクリヤラッカー4.5gを加え混練して塗料化し、6mlのアプリケータを使用してキャストコート紙上に塗布して得た。

#### (5) 耐熱性：

黒色ペリレン系顔料の耐熱性は、200℃のオーブン中で1時間加熱処理した黒色ペリレン系顔料と未加熱処理の黒色ペリレン系顔料との色相を測定し、耐候性と同様に色差(△E)によって評価した。

#### (6) 電気抵抗：

黒色ペリレン系顔料の電気抵抗を体積固有抵抗値で示す。先ず、黒色ペリレン系顔料0.5gを秤量し、140kg/cm<sup>2</sup>の圧力で成形し、テフロン製ホルダで外部から完全に隔離したステンレス電極の間に、得られた試料を取り付けた。ホイーストンブリッジ(TYPE 2768、横河電機(株)製)を使用して当該試料に15Vの電圧を印可して抵抗値(R)を測定した。測定後、試料の電極面積(A cm<sup>2</sup>)と厚み(t cm)を測定し、体積固有抵抗値(X(Ω·cm))を式:X=R/(A/t)より求めた。

#### 実施例1

式(II)において、Xがピリジル基でn=2であるR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>(-CH<sub>2</sub>-C H<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)を有する化合物120.1g(0.2mol)と式(III)において

て、 $R^3$ および $R^4$ がフェニレン基である化合物 107. 3 g (0. 2 mol) を乳鉢にて混合し、円筒状加熱調整炉中でアルゴンガス雰囲気下で 500 °C の温度、1 時間加熱処理した。生成物をボールミルで粉碎して黒色顔料を得た。

生成物の X 線回折スペクトルを測定した結果、図 1 示される様に出発物質の混合物（比較例 2）の回折スペクトル（図 1 の下段のスペクトル）とは異なる回折スペクトル（図 1 の上段のスペクトル）が得られた。これにより生成物が、新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。また、光吸収スペクトルを測定した結果、図 2 示される様に出発物質として使用した混合物（比較例 2）の吸収スペクトル（点線のスペクトル： $R^1$ および $R^2$ が  $-CH_2-CH_2-C_5H_4N$  である式 (II) の化合物、一点鎖線のスペクトル： $R^3$ および $R^4$ がフェニレン基である化合物）とは異なり、可視光全領域を覆うブロードな吸収をもつスペクトル（実線のスペクトル）が得られた。

更に、得られた黒色顔料を 200 °C で 1 時間加熱処理をした結果、何らの変質も見られなかった。超高圧水銀灯の 8 時間照射した結果、照射前と照射後で色相の変化が見られなかった。その結果、耐熱性および耐候性に優れていることが確認された。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。

### 実施例 2 ~ 5

実施例 1において、式 (II) で示される化合物および式 (III) で示される化合物の量を変化させた以外は、実施例 1 と同様にして黒色顔料を製造した。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。また、X 線回折スペクトルを測定した結果、出発物質の混合物の回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色顔料が新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。

### 実施例 6

実施例 1において、式 (II) で示される化合物を式 (I) で示される化合物：ペリレンテトラカルボン酸二無水物 78. 4 g (0. 2 mol) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして黒色顔料を製造した。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。また、X 線回折スペクトルを測定した結果、出発物質

の混合物の回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色顔料が新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。

#### 実施例 7

実施例 1において、式 (III) で示される化合物を式 (IV) において  $R^3$  および  $R^4$  がピリジル基である化合物 107.7 g (0.2 mol) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして黒色顔料を製造した。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。また、X 線回折スペクトルを測定した結果、出発物質の混合物の回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色顔料が新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。

#### 実施例 8

実施例 1において、式 (II) で示される化合物を式 (IV) において  $R^3$  および  $R^4$  がピリジンジイル基である化合物 107.7 g (0.2 mol) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして黒色顔料を製造した。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。また、X 線回折スペクトルを測定した結果、出発物質の混合物の回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色顔料が新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。

#### 実施例 9

式 (II) において  $\cdot$  が水素で  $n = 0$  である  $R^1$  および  $R^2$  (H) を有する化合物 (Color Index name P.V.29) 78.1 g (0.2 mol) と式 (III) において  $R^3$  および  $R^4$  がフェニレン基である化合物 107.3 g (0.2 mol) とを使用して、実施例 1 と同様の方法にて黒色顔料を製造した。製造条件を表 1 に、得られた黒色顔料の諸特性を表 2 に示す。また、X 線回折スペクトルを測定した結果、出発物質の混合物の回折スペクトルとは異なる回折スペクトルが得られた。これにより得られた黒色顔料が新たな固溶体の結晶構造を有していることが確認された。

#### 比較例 1

式 (II) において、X がフェニル基で  $n = 2$  である  $R^1$  および  $R^2$ :  $(-CH_2-C_6H_4-CH_2-$   
 $C_6H_5)$  を有する化合物) の可視光吸收スペクトルを測定した。その結果、

可視光波長領域の 650 nm 以上と 520 nm 付近の吸収スペクトルが相対的に小さく黒色度に劣るものであった（図 2 の点線のスペクトル）。顔料の諸特性を表 2 に示す。

#### 比較例 2

式 (II) において、X がピリジル基で n = 2 である R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> : ( - C H<sub>2</sub> - C H<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N ) を有するで化合物 120. 1 g ( 0. 2 mol ) と式 (III) において、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> がフェニレン基である化合物 107. 3 g ( 0. 2 mol ) とを乳鉢にて混合して顔料を得た。得られた顔料の X 線回折スペクトルを測定した。回折スペクトル（図 1 の下段のスペクトル）により、得られた顔料が、混合物であることが確認された。また光吸收スペクトルを測定した結果、出発物質として使用した顔料の吸収スペクトル同じであり、可視光波長領域の 650 nm 以上と 520 nm 付近の吸収スペクトルが相対的に小さく黒色度に劣るものであった（図 2 の点線のスペクトルおよび一点鎖線のスペクトル）。更に、超高圧水銀灯の 8 時間照射処理と 200 ℃ で 1 時間加熱処理をした結果、色相の変化が見られ、耐候性および耐熱性に劣るものであった。顔料の諸特性を表 2 に示す。

図 1

実施例	製造条件				
	式 (I) ・ 式 (II) の化合物 R <sup>1</sup> およびR <sup>2</sup>	モル %	式 (III) ・ 式 (IV) の化合物 R <sup>3</sup> およびR <sup>4</sup>	モル %	
温度 (℃)	雰囲気				
実施例 1 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	50	フェニレン基	50	500	アルゴン
実施例 2 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	5	フェニレン基	95	500	アルゴン
実施例 3 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	25	フェニレン基	75	500	アルゴン
実施例 4 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	75	フェニレン基	25	500	アルゴン
実施例 5 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	90	フェニレン基	10	500	アルゴン
実施例 6	50	フェニレン基	50	500	アルゴン
実施例 7 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	50	フェニレン基	50	500	アルゴン
実施例 8	-	-	式 (III) : フェニレン基	50	500
			式 (IV) : ピリジンジル基	50	アルゴン
実施例 9 H	50	フェニレン基	50	500	アルゴン
比較例 1 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	100	-	-	-	-
比較例 2 -CH <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	50	フェニレン基	50	-	-

表 2

実施例	諸特性			
	黒色度 (OD <sub>min</sub> /OD <sub>max</sub> )	着色力 (%)	体積固有抵抗値 (Ω · c m)	耐候性 (△E)
実施例 1	0.77	111	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 2	0.75	113	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 3	0.77	113	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 4	0.77	111	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 5	0.75	110	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 6	0.77	111	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 7	0.77	112	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 8	0.72	110	10 <sup>11</sup>	<0.3
実施例 9	0.77	111	10 <sup>11</sup>	<0.3
比較例 1	0.48	100	10 <sup>11</sup>	1.5
比較例 2	0.58	103	10 <sup>11</sup>	1.3

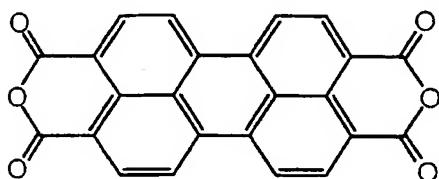
### 産業上の利用可能性

以上説明した本発明によれば、黒色ペリレン系顔料は、少なくとも2種類の分子構造が均一に固溶した可視光波長領域に均一で大きな吸収を有する固溶体（混晶）顔料で、黒色度に優れ、耐熱性や耐候性に優れ、電気抵抗の高い且つ安全性の高い黒色顔料である。それ故、インキ用、塗料用、インクジェット用インキ用、電子写真用トナー用、ゴム・プラスチック用、ブラックマトリックス用の顔料として有用である。

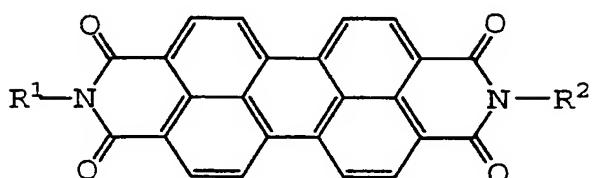
本発明の黒色ペリレン系顔料は、熱的に極めて安定であり、色の変化も皆無である。更に近赤外ならびに赤外部には吸収帯を有さないため、黒色ペリレン系顔料を含有する塗膜の近赤外・赤外領域の反射が極めて高い特長を有する。特に、黒色ペリレン系顔料を含有するポリ塩化ビニル、ポリエチレン塗膜は、日光に照射しても温度上昇が抑制され、その塗膜寿命が延びる。

## 請求の範囲

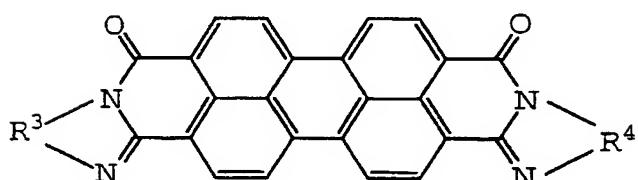
1. 下記の式(I)～(IV)で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の化合物の固溶体から成ることを特徴とする黒色ペリレン系顔料。



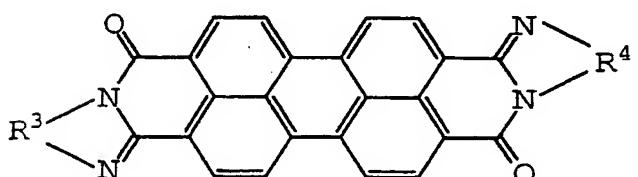
(I)



(II)



(III)



(IV)

(式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、同一または異なっていてもよく、それぞれ、-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Xを示し(Xは、水素原子、メチル基、アルコキシ基、水酸基、フェニル基、4'-(アゾフェニル)フェニル基、アルキルフェニル基、アルコキシフェニル基、

フェノール基、ハロゲン化フェニル基、ピリジル基、アルキルピリジル基、アルコキシピリジル基、ハロゲン化ピリジル基、ピリジルビニル基および1-ナフチル基を示し、nは0～5の整数を示す。)、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は同一または異なっていてもよく、それぞれフェニレン基、アルキルフェニレン基、アルコキシフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、ハロゲン化フェニレン基、ピリジンジイル基、アルキルピリジンジイル基、アルコキシピリジンジイル基、ハロゲン化ピリジンジイル基およびナフタレンジイル基を示し、それぞれ芳香族環の隣接した位置で結合している。)

2. 固溶体が、式(I)で示される化合物および式(II)で示される化合物の少なくとも1種の化合物(A)と式(III)で示される化合物および式(IV)で示される化合物の少なくとも1種の化合物(B)とから成る請求項1に記載の黒色ペリレン系顔料。

3. 化合物(A)が5～90モル%であり、化合物(B)が95～10モル%である請求項2に記載の黒色ペリレン系顔料。

4. 式(I)～(IV)で示される化合物の群から選択される少なくとも2種の化合物の混合物を真空中または不活性ガス雰囲気下で100～600℃の温度で焼成することを特徴とする黒色ペリレン系顔料の製造方法。

1 / 2

第1図

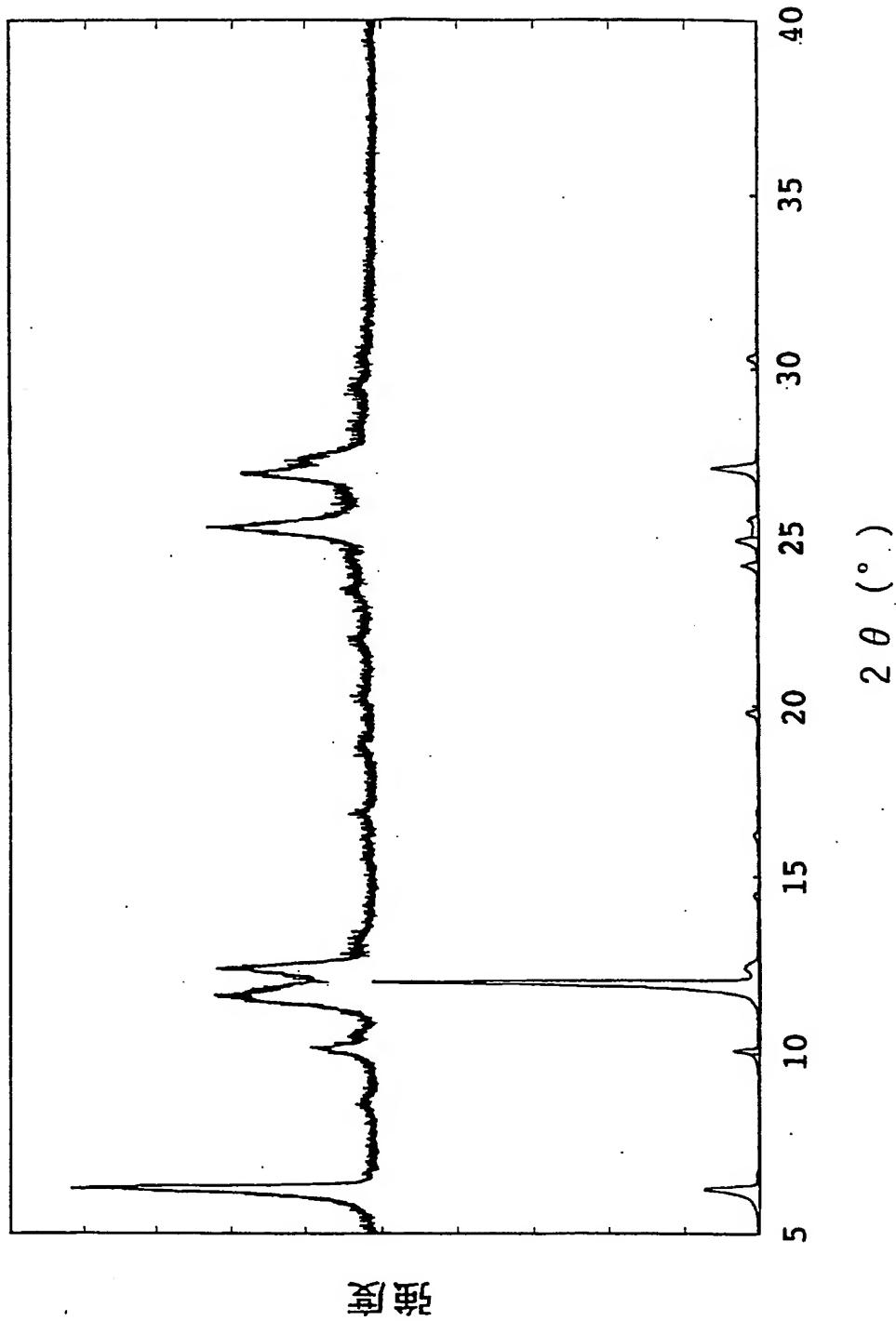
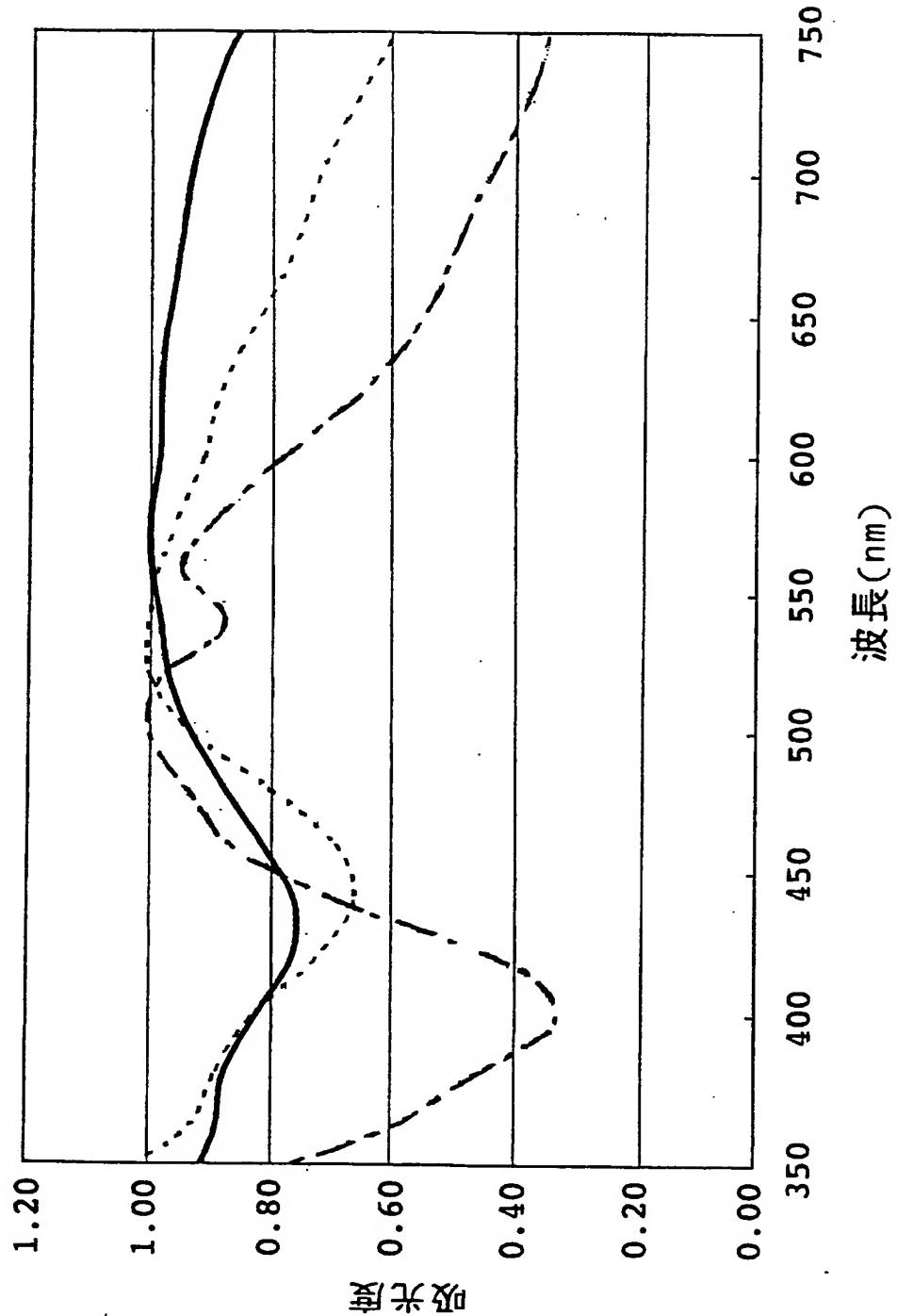


図1

2 / 2

第 2 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07603

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/22, 5/62, 67/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09B67/22, 5/62, 67/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant-to-claim No.
Y	US 3554776 A (Allied Chemical Corp.), 12 January, 1971 (12.01.71), Claims & JP 45-33552 B1 & FR 1594815 A & US 3554776 A & GB 1222387 A & DE 1810817 B & CH 520178 A & CA 912027 A	1-4
Y	EP 302973 A1 (Sanyo Color Works, Ltd.), 15 February, 1989 (15.02.89), Claims; example 4 & US 4762569 A & DE 3767488 G	1-4
Y	JP 11-256061 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 21 September, 1999 (21.09.99), Claims; pages 13 to 14 (Family: none)	1-4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 September, 2002 (26.09.02)Date of mailing of the international search report  
29 October, 2002 (29.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07603

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 62-223272 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 01 October, 1987 (01.10.87), Claims; page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 6 (Family: none)	4
Y	EP 209403 A2 (Research Development Corp. of Japan), 21 January, 1987 (21.01.87), Claims 1, 5; pages 1 to 4 & JP 62-106833 A & US 4913865 A & DE 3682130 G & US 5354563 A	4

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C09B67/22, 5/62, 67/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl. 7 C09B67/22, 5/62, 67/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 3554776 A (Allied Chemical Corporation) 1971. 01. 12 特許請求の範囲 &JP 45-33552 B1 &FR 1594815 A &US 3554776 A &GB 1222387 A &DE 1810817 B &CH 520178 A &CA 912027 A	1-4
Y	EP 302973 A1 (SANYO COLOR WORKS, LTD.) 1989. 02. 15 特許請求の範囲, 実施例4 &US 4762569 A &DE 3767488 G	1-4
Y	JP 11-256061 A (三菱製紙株式会社) 1999. 09. 21 特許請求の範囲, 第13-14頁 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 02

国際調査報告の発送日

29.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

爾見 武志

印

4H 9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP 62-223272 A(大日本インキ化学工業株式会社) 1987.10.01 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第13行-右下欄第6行 (ファミリーなし)	4
Y	EP 209403 A2(Research Development Corporation of Japan) 1987.01.21 請求項1, 5, 第1-4頁 &JP 62-106833 A &US 4913865 A &DE 3682130 G &US 5354563 A	4